

JP10293215

Title:

## PRODUCTION OF PREFORM AND POLYMER OPTICAL FIBER

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obviate the occurrence of scattering factors even if polymers of different kinds are used in producing a preform by a interfacial, gel polymn. method, etc., by forming a buffer layer on the inner peripheral surface of a hollow body.

**SOLUTION:** The buffer layer B is formed on the inner peripheral surface of the hollow body D by using a resin material which has the same or nearly the same refractive index as the refractive index of the polymer by a monomer and is adjusted to the viscosity to the extent of not substantially dissolving the polymer of the hollow body D based on the fundamental that the monomer is polymerized within the hollow body D formed of the polymer. The polymn. of the monomer is effected within the hollow body D formed with the buffer layer B. Such buffer layer B imparts an interfacial gel effect to monomer polymerized in the hollow body D and prevents the dissolution of the polymer in the hollow body D, thereby functioning to prevent the occurrence of the scattering factors.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-293215

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 2 B 6/00

識別記号

3 6 6

F I

G 0 2 B 6/00

3 6 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-103426

(22) 出願日 平成9年(1997)4月21日

(71) 出願人 591061046

小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534の23

(72) 発明者 小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534の23

(74) 代理人 弁理士 高月 猛

(54) 【発明の名称】 プリフォームの製造方法及びポリマー光ファイバ

(57) 【要約】

【課題】界面ゲル重合法などでプリフォームを製造するについて、種類の異なるポリマーを用いる場合でも、散乱要因を招くことのないようにする。

【解決手段】ポリマーで形成した中空体内でモノマーを重合させることにより、ポリマー光ファイバ用のプリフォームを製造するについて、前記モノマーによるポリマーの屈折率と同じかまたはほぼ同じ屈折率を固化した状態で有し、且つ前記中空体のポリマーを実質的に溶解させることのない程度の粘度に調整された樹脂材料を用いて前記中空体の内周面に緩衝層を形成し、この緩衝層が形成された中空体内で前記モノマーの重合を行なわせる。このようにすることで、種類、特に屈折率の異なるポリマーの混在の発生を防止でき、したがって散乱要因の発生を防止できる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** ポリマーで形成した中空体内でモノマーを重合させることにより、ポリマー光ファイバ用のプリフォームを製造する方法において、前記モノマーによるポリマーの屈折率と同じかまたはほぼ同じ屈折率を固化した状態で有し、且つ前記中空体のポリマーを実質的に溶解させることのない程度の粘度に調整された樹脂材料を用いて前記中空体の内周面に緩衝層を形成する工程と、この緩衝層が形成された中空体内で前記モノマーの重合を行なわせる工程とを含むことを特徴とする方法。

**【請求項2】** コアとクラッドを有し、前記コアに、ある屈折率を有するポリマー中でこのポリマーに対し反応性を有しない低分子物質が濃度勾配を持つことで屈折率分布が形成されたポリマー光ファイバにおいて、前記ポリマーよりも屈折率の小さなポリマーを用いて前記クラッドが形成され、且つ請求項1に記載の方法で製造したプリフォームを延伸して得られることを特徴とするポリマー光ファイバ。

**【請求項3】** コアとクラッドを有し、前記コアに、ある屈折率を有する一つのポリマーとこのポリマーより屈折率の高い他のポリマーとが異なる割合で共重合したポリマーが前記割合に関して濃度勾配を持つことで屈折率分布が形成されたポリマー光ファイバにおいて、前記一つのポリマーよりも屈折率の小さなポリマーを用いて前記クラッドが形成され、且つ請求項1に記載の方法で製造したプリフォームを延伸して得られることを特徴とするポリマー光ファイバ。

**【請求項4】** 請求項1に記載の方法で製造したプリフォームから得られるポリマー光ファイバであって、水素原子の一部または全部が重水素原子である重水素化ポリマーをコアにのみに用いたポリマー光ファイバ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、ポリマー光ファイバ用のプリフォームの製造方法に関し、特にポリマーで形成した中空体内でモノマーを重合させることにより得られるプリフォームを製造する方法及びこれにより得られるポリマー光ファイバに関する。

**【0002】**

**【発明の背景】** ポリマー光ファイバ用のプリフォームの製造方法の一つとして、界面ゲル重合法がある。界面ゲル重合法では、ポリマーで形成した例えばクラッド用の中空体内で例えばコア用のモノマーを重合させ、この重合の際に中空体とコア用のモノマーとの界面におけるゲル効果を利用することで屈折率分布を形成してプリフォームを製造する。そのような例は、例えば特開平5-173025号や特開平5-173026号あるいはWO93/08488号に開示されている。

**【0003】** このような界面ゲル重合法で製造されるプリフォームの場合には、その中空体を形成するポリマー

(ホモポリマーまたはコポリマー)と中空体の内部で重合して得られるポリマーとの種類を同一とするか、さもなければ互いの屈折率が同一乃至近いものとするのが一般的である。このように各ポリマーの屈折率を同じくするのは透明性に関係する。すなわち界面ゲル効果を利用する際に例えばクラッド用のポリマーが重合中のコア用モノマー中に溶解(膨潤)することになるので、クラッドとコアでポリマーの種類が異なるために屈折率が異なっていると、最終的にコアの周辺部で屈折率の異なるポリマーが混在することになる。そしてこのことが散乱要因となり、各ポリマーの屈折率の相違の程度に応じて透明性が低下する。

**【0004】** 例えばWO93/08488号に開示されるタイプのように、マトリックス用のポリマーに、当該ポリマーに対し反応性を有しない低分子物質を添加し、この低分子物質つまりドーパントにポリマーの重合に伴う拡散により濃度勾配を形成させることで屈折率分布を得るドーパントタイプの場合であれば、コアとクラッドそれぞれに同じポリマー、例えばPMMA(ポリメチルメタクリレート)を選択する。ドーパントタイプの場合には、このようにコアとクラッドのポリマーを同じとすることで、このポリマーが本来持つ透明性とほぼ同じ透明性をコアやクラッドに与えることができる。

**【0005】** また特開平5-173025号や特開平5-173026号に開示されるように、二種類のモノマーを共重合させる際に両モノマーの反応性比の相違を利用して一方のモノマーに濃度勾配を形成させることで屈折率分布を得る共重合タイプの場合にも、コアにおいてベースとなるポリマーと同じ屈折率のポリマーをクラッドに用いる。ただ共重合タイプの場合には、一般的に、コアは一つのポリマーとこのポリマーよりも屈折率の高い他のポリマーによるコポリマーで形成され、クラッドはホモポリマーで形成される。そのために互いに屈折率の異なるポリマー(コポリマーとホモポリマー)がコアとクラッドの界面において若干の混在することになる。しかしコアの周辺部におけるコポリマーでは前記屈折率の高い他のポリマーの比率が小さく、したがってコアにおけるベースのポリマーとクラッドのポリマーとを同じにすることで、コアの周辺部における各ポリマーの屈折率差をきわめて小さくすることができる。このため種類の異なるポリマーの混在による透明性の低下はあるものの、その程度は小さくて済む。

**【0006】** しかし、コアやクラッドなどにおけるポリマーの種類を異ならせることで有用な利点を得られる場合がある。例えば上記WO93/08488号に開示のドーパントタイプの場合にもその一つの例がある。すなわちドーパントタイプの場合には、ドーパントがその可塑効果により光ファイバの耐熱性を低下させるといった問題がある一方で、曲げ損失を小さくするために屈折率分布における屈折率差 $\Delta n$ をできるだけ大きくする必要が

ある。つまり耐熱性という点ではドーパントの添加量ができるだけ少なくし、 $\Delta n$ の確保のためにはドーパントの添加量を増やす必要があるという相反する問題を抱えている。そこで、コアにおけるポリマーよりも屈折率の小さなポリマーをクラッドに用いることで、結果的に大きな $\Delta n$ を確保し、これによりドーパントの添加量を減らすことで耐熱性を向上させることが考えられる。

【0007】またポリマーとして一般のポリマー例えば一般のPMMAに代えて水素原子の全部または一部を重水素原子化したPMMAを用いる場合もその一つの例である。すなわち一般のポリマーはその水素原子における吸収特性から信号光として多用される波長域で大きな吸収を持ち、このことが透明性の低下を招く。一方、水素原子を重水素原子で置き換えた重水素化ポリマーは、重水素の吸収特性が水素のそれと異なることから、一般のポリマーに比べ高い透明性を得られる。したがって重水素化ポリマー、例えば重水素化PMMAを用いることで伝送距離を大きく改善することができる。例えば一般のPMMAが100m程度である場合でも、重水素化PMMAであれば300~400m程度を可能とする。しかし、PMMAの場合であれば、重水素化PMMAの材料価格は一般的PMMAの数百倍という現状があり、コストパフォーマンスに問題を残す。そこで、信号光の伝搬には直接的に関与することは少ないが、ファイバ全体における体積比率は比較的大きい、というクラッドの性格を利用し、クラッドについては一般のポリマーを用い、コアにのみ重水素化ポリマーを用いることにより、重水素化ポリマータイプのポリマー光ファイバにおけるコストパフォーマンスを改善することが考えられる。

【0008】このようにコアやクラッドなどにおけるポリマーの種類を意図的に異ならせる場合には、これら種類の異なる各ポリマー間に溶解を生じることのないようにして初めて種類の異なるポリマーを用いることによる利点を有効に活かすことが可能となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、界面ゲル重合法などでプリフォームを製造するについて、種類の異なるポリマーを用いる場合でも、散乱要因を招くことのないような製造方法の提供にある。また本発明は、このような方法を利用することで性能の向上を図ることのできるポリマー光ファイバの提供も目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的のために、本発明では、ポリマーで形成した中空体内でモノマーを重合させることによりプリフォームを製造するに際し、中空体の内周面に緩衝層を形成し、この緩衝層により散乱要因の発生を防止するようにしている。このような緩衝層は、中空体内で重合するモノマーに対しては界面ゲル効果を与える一方で、中空体のポリマーを溶解

させないようにすることで、散乱要因の発生防止に機能する。それ故に緩衝層は、当該緩衝層が前記モノマーに溶解しても散乱要因を発生させないか、またはできるだけ散乱要因を抑えることができるようにするために、前記モノマーを重合して得られるポリマーの屈折率と同じかまたはほぼ同じ屈折率を固化した状態で有する樹脂材料で形成する。またこの樹脂材料は、前記中空体のポリマーを実質的に溶解させることのない程度の粘度に調整される。このような粘度を可能とする樹脂材料としては、プレポリマーあるいはモノマーに適量のポリマーを溶解させたモノマーとポリマーの混溶体、さらにはポリマーの加熱溶融体などを用いることができる。

【0011】したがって本発明によるプリフォームの製造方法は、ポリマーで形成した中空体内でモノマーを重合させることを基本とし、そして前記モノマーによるポリマーの屈折率と同じかまたはほぼ同じ屈折率を固化した状態で有し、且つ前記中空体のポリマーを実質的に溶解させることのない程度の粘度に調整された樹脂材料を用いて前記中空体の内周面に緩衝層を形成する工程と、この緩衝層が形成された中空体内で前記モノマーの重合を行なわせる工程とを含む。

【0012】本発明によるポリマー光ファイバの一つは、上記の界面ゲル重合法によるドーパントタイプである。このポリマー光ファイバは、コアとクラッドを有し、前記コアには、ある屈折率を有するポリマー中でこのポリマーに対し反応性を有しない低分子物質が濃度勾配を持つことで屈折率分布が形成されている。そしてそのクラッドは、前記ポリマーよりも屈折率の小さなポリマーを用いて形成されている。このようにコアのポリマーよりも小さな屈折率のポリマーをクラッドに用いることにより、結果的に大きな $\Delta n$ を確保することができる。そしてこのことにより、低分子物質の添加量を減らすことができ、したがって耐熱性を向上させることができる。

【0013】このように互いに屈折率の異なるポリマーをコアとクラッドに用いる場合には、上記のような製造方法でプリフォームを形成することにより、各ポリマーの屈折率の相違に起因する散乱要因を実質的に無くすか大幅に低減することができる。この結果、コアとクラッドのポリマーを異ならせることによる上記のような利点をより有効に活かすことができる。

【0014】本発明によるポリマー光ファイバの他の一つは、上記の界面ゲル重合法による共重合タイプである。このポリマー光ファイバは、コアとクラッドを有し、前記コアには、ある屈折率を有する一つのポリマーとこのポリマーより屈折率の高い他のポリマーとが異なる割合で共重合したポリマーが前記割合に関して濃度勾配を持つことで屈折率分布が形成されている。そしてそのクラッドは、前記一つのポリマーつまりベースとなるポリマーよりも屈折率の小さなポリマーを用いて形成さ

れている。この場合にも上記と同様に、結果的に大きな $\Delta n$ を確保することができる。つまり実用的に使用可能なポリマーの組み合わせにより得ることのできる $\Delta n$ よりも大きな $\Delta n$ を実現でき、したがって曲げ損失をより小さくすることができる。

【0015】この共重合タイプの場合にも、上記のような製造方法でプリフォームを形成することにより、各ポリマーの屈折率の相違に起因する散乱要因を実質的に無くすか大幅に低減することができる。この結果、コアとクラッドのポリマーを異ならせることによる上記のような利点をより有効に活かすことができる。

【0016】本発明によるポリマー光ファイバのさらに他の一つは、重水素化ポリマーをポリマー材料としたタイプであり、水素原子の一部または全部が重水素原子である重水素化ポリマーをコアのみに用いてなる。つまり透明性に優れるが材料コストの高い重水素化ポリマーはコアのみに用い、クラッドは一般のポリマーで形成する。この結果、コストパフォーマンスを改善することができる。

【0017】この場合にも、上記のような製造方法でプリフォームを形成することにより、各ポリマーの屈折率の相違に起因する散乱要因を実質的に無くすか大幅に低減することができる。この結果、重水素化ポリマーはコアのみに用いることによる利点をより有効に活かすことができる。

#### 【0018】

【実施の形態】本発明の方法により製造できるプリフォームには、少なくとも二種類のタイプが可能である。一つは、ドーパントタイプであり、他は共重合タイプである。ドーパントタイプのプリフォームを製造するには、まずクラッド用の中空体として重合管を作成し、次いでこの重合管の内周面に緩衝層を形成した後、重合管内でコア用のモノマーを重合させることでプリフォームを製造する。以下これらの工程について、クラッドをコアのポリマーよりも屈折率の小さなコポリマーで形成するポリマー光ファイバの場合を例にとり、説明する。

【0019】重合管の作成(図1)：予定するプリフォームの外径に対応する内径を持つ十分に剛性の高い中空容器Tを用いる。この中空容器Tにクラッド用のモノマー溶液を所定量注入し、まずプレ重合を行なう。それには震盪させながら70℃で2時間加熱する。次いで中空容器を回転装置Sにセットし、2000～3000rpmの速度で回転させながら、70℃で24時間加熱することで重合を行なう。重合が終了したら中空容器から重合管を取り出し、90℃で24時間の熱処理を加える。クラッド用のモノマー溶液は、ベース用のモノマー、屈折率降下用のモノマー、重合開始剤、及び連鎖移動剤を混合して調整する。ベース用のモノマーとしてはMMA(メチルメタクリレート；屈折率1.492)を用い、屈折率降下用のモノマーとしては3FMA(2、2、2-トリ

フルオロエチルメタクリレート、屈折率1.420)を用いる。開始剤としてはBPO(ベンゾイルパーオキシド)をMMAに対し0.5wt%用い、連鎖移動剤としてはn-BM(ノルマルメチルメルカプタン)をMMAに対し0.3wt%用いる。

【0020】緩衝層の形成(図2)：上記で得られた重合管Dの内周面に緩衝層Bを形成する。緩衝層は、後述するコア用のモノマー溶液の影響が重合管におよぶことを防止するのに必要な範囲で、つまりモノマー溶液により重合管に膨潤が生じるのを防止するのに必要な範囲で、出来るだけ薄く形成するのが好ましい。そのような厚みは、例えば0.5～2mm程度である。このような緩衝層を形成するには、樹脂材料を上記重合管の作成の場合と同様な回転法などにより塗布する。緩衝層用の樹脂材料としては、後述のコアにおけるマトリックス用のモノマーと同じモノマーをプレ重合したプレポリマー、同マトリックス用のモノマーに当該モノマーを重合して得られるポリマーを溶解させた混溶体、あるいは同マトリックス用のモノマーを重合して得られるポリマーの加熱溶融体などを用いることができる。これらの樹脂材料は、上記した塗布の際には加熱などにより塗布し易い粘度とし、後述のコア用のモノマーの重合初期においては高い粘度、例えば1000～10000cps程度の粘度を保てるように調整する。

【0021】プリフォームの製造(図3)：上記のようにして緩衝層Bを形成した重合管Dにコア用のモノマー溶液を充填し、密封した後、オイルバスなどにより90℃で加熱しながら24時間重合させる。モノマー溶液は、マトリックス用のモノマー、低分子化合物(ドーパント)、重合開始剤、及び連鎖移動剤を混合して調整する。モノマーとしてはMMAを用い、低分子化合物としてはDPSO(ジフェニルスルホキシド)を用いる。DPSOの添加量はMMAに対し12.5wt%とする。開始剤としてはDBPO(ジ-tert-ブチルパーオキシド)をモノマーに対し0.23wt%用い、連鎖移動剤としてはn-BMをモノマーに対し0.27wt%用いる。

【0022】上記のようにして得られたプリフォームを一般的に用いられている熱延伸装置により熱延伸させて得られたポリマー光ファイバにおける屈折率分布は図4のようであった。この屈折率分布曲線には段になった部分があるが、この部分は2mmと比較的厚く形成した緩衝層による影響を受けている。図には比較のために、コアとクラッドに同じポリマーを用いた場合のポリマー光ファイバにおける屈折率分布も点線で併せて示してある。この比較により、本発明の方法を用いることで、透明性の低下を招くことなく、 $\Delta n$ を大幅に高めることを理解できる。参考までに緩衝層を1mmとした場合のポリマー光ファイバにおける屈折率分布を図5に示す。この場合には図4の場合のような段になる部分は生じない。

【0023】共重合タイプの場合にもそのプリフォームの製造は基本的に上記と同様にして行なうことができる。したがってその説明は省略する。

【0024】次に、コアには重水素化ポリマー、具体的には重水素化PMMAを用い、クラッドには一般のPMMAを用いるポリマー光ファイバの例について説明する。ただこの場合のプリフォームの製造もこれに用いるモノマーが相違するだけで、基本的に上記と同様であるので、その詳細は省略する。本例によるポリマー光ファイバにおける屈折率分布は図6のようである。この屈折率分布曲線にはコアと屈折率の境界部分に若干屈折率が低下する部分があるが、この部分は緩衝層による影響を受けている。

【0025】

【発明の効果】以上説明してきた如く、本発明によると、コアとクラッドに種類の異なるポリマーを用いることで、例えば $\Delta n$ を大きくして曲げ損失を低減させたり、また重水素化ポリマーに用いる場合のコストパフォーマンスを改善したりする場合に生じる透明性の低下を効果的に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プリフォーム用の重合管の製造過程の説明図。

【図2】重合管に緩衝層を形成過程の説明図。

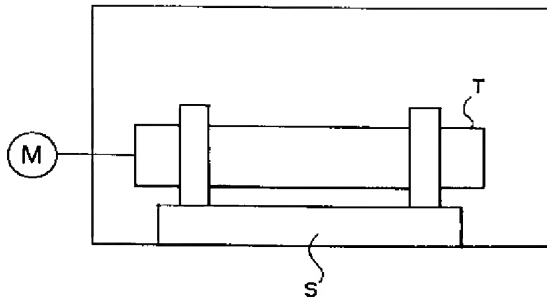
【図3】プリフォーム製造過程の説明図。

【図4】一実施形態による光ファイバの屈折率分布図。

【図5】他の例による光ファイバの屈折率分布図。

【図6】他の実施形態による光ファイバの屈折率分布図。

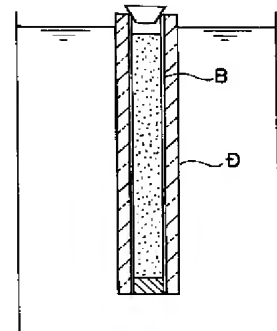
【図1】



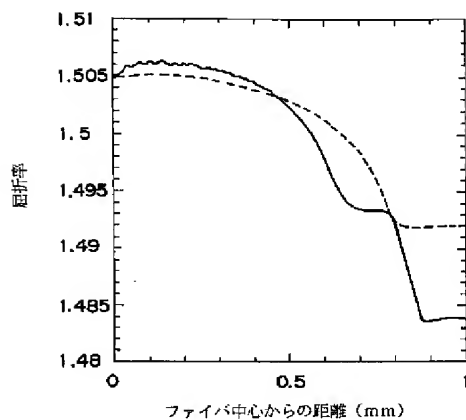
【図2】



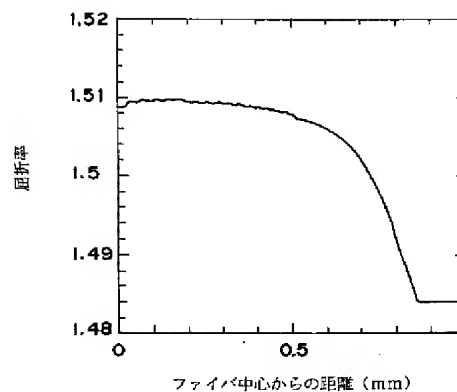
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

